

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОСАДИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ АДСОРБЕНТОВ

Анализ литературных данных [1, 2] свидетельствует о том, что в процессе образования гидроксида из растворимой соли выбор того или иного осадителя существенно влияет на свойства готового продукта. При этом главным источником изменения структурных характеристик адсорбентов, полученных с использованием различных осадителей, является присутствие в гидрогеле примесей — продуктов неполного гидролиза основных или кислых солей. Имеющийся обширный экспериментальный материал по данному вопросу [3—5] касается в основном влияния примесей в образце на его удельную поверхность, в то время как адсорбционно-структурные данные в большинстве работ отсутствуют. Настоящее исследование в какой-то мере восполняет этот пробел.

Гидроксид алюминия получали из 0,5 М раствора азотнокислого алюминия при рН 8 и температурах 20 и 80 °С. В качестве осадителей использовали 1 М растворы NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, гексаметилентетрамина, а также смеси гексаметилентетрамина с аммиаком. Полученные осадки отмывали от солей, сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу при 110 °С и прокаливали при 600 °С в течение 3 ч. Анализ данных таблицы показывает, что адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов зависят от природы осадителя. Как известно [1], свежесожденный гидроксид алюминия содержит значительное количество основных солей, гидролизующихся при выдерживании геля в маточном растворе, при этом далеко не безразлично, какие катионы и анионы входят в состав осадка. Образцы 1—8 содержат один и тот же анион (NO_3^-), и наблюдаемые структурные отличия, по-видимому, следует приписать различию в катионном составе примесей. Образцы 9—12, наоборот, отличаются от образцов 1—4 примесным анионом (CO_3^{2-}). Сопоставление структурных характеристик адсорбентов показывает, что по интенсивности структурирующего действия и влияния на сорбционную емкость гидроксида алюминия примененные осадители располагаются в следующей последовательности: $\text{NaOH} > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{OH}$.

Одним из факторов устойчивости дисперсных систем с водными средами является электростатический, связанный с механизмом образования электростатического барьера. Поскольку этот барьер определяется главным образом электрическим потенциалом и толщиной двойного электрического слоя, то он возрастает с увеличением количества адсорбируемых потенциалопределяющих ионов и прочности их закрепления, а также с уменьшением взаимодействия противоионов с поверхностью (увеличение толщины двойного слоя). Обмен противоионов двойного слоя на вызывающие коагуляцию ионы электролита-осадителя приводит к уменьшению толщины двойного слоя, причем в случае NH_4^+ ($r_{\text{гип}} = 1,48 \text{ \AA}$, $r_{\text{гидр}} = 3,31 \text{ \AA}$) оно больше, чем в случае Na^+ ($r_{\text{гип}} = 0,95 \text{ \AA}$, $r_{\text{гидр}} = 3,58 \text{ \AA}$), т. е. чем ионы более лиофобны, тем большим коагулирующим действием они обладают, а синтезированные гели содержат меньше дисперсионной среды, менее оводнены и при сушке формируют более крупнопористые адсорбенты. Учитывая сказанное, применение NH_4OH должно было бы приводить к более сорбционно-емким образцам. Однако необходимо учесть, что образующийся в этом случае осадок гидроксида включает значительно большее количество основных солей, чем при осаждении NaOH . Наличие последних, как известно [6], облегчает кристаллизацию, крупные аморфные агрегаты распадаются, оставляя мелкие кристаллиты псевдобемита, доля которых в образце 1 больше, чем

Влияние условий осаждения на пористую структуру адсорбентов

№ образца	Осадитель	t, °C		V _g , см ³ /г	S, м ² /г	r _{эф} = $\frac{2V_g}{S}$	Кристаллическая структура
		осаждения	прокаливания				
1	NH ₄ OH	20	—	0,202	264	15	псевдобемит
2		20	600	0,340	204	33	γ-Al ₂ O ₃
3		80	—	0,254	198	26	бемит
4	NaOH	80	600	0,374	177	42	γ-Al ₂ O ₃
5		20	—	0,272	257	21	псевдобемит
6		20	600	0,404	202	40	γ-Al ₂ O ₃
7		80	—	0,125	107	23	бемит
8		80	600	0,308	172	36	γ-Al ₂ O ₃
9	(NH ₄) ₂ CO ₃	20	—	0,258	171	30	аморфный
10		20	600	0,370	146	50	аморфный
11		80	—	0,208	240	17	аморфный
12	(CH ₂) ₆ N ₄	80	600	0,298	160	37	аморфный
13		80	—	0,152	165	18	байерит
14		80	600	0,368	264	28	γ-Al ₂ O ₃
15	80% NH ₄ OH— 20% (CH ₂) ₆ N ₄	80	—	0,086	73	12	байерит
16	60% NH ₄ OH— 40% (CH ₂) ₆ N ₄	80	600	0,284	196	29	γ-Al ₂ O ₃
17		80	600	0,350	229	31	γ-Al ₂ O ₃
18	40% NH ₄ OH— 60% (CH ₂) ₆ N ₄	80	—	0,150	110	27	байерит
19	20% NH ₄ OH— 80% (CH ₂) ₆ N ₄	80	600	0,380	229	33	γ-Al ₂ O ₃
20		80	—	0,150	120	25	байерит
21	80	600	0,370	250	30	γ-Al ₂ O ₃	

в образце 5. Соответственно удельная поверхность его возрастает, а сорбционный объем уменьшается. То, что указанные структурные параметры действительно претерпели изменения по сравнению с первоначальными значениями, подтверждает и сравнение их с характеристиками гидроксида, имеющего тот же примесный катион, но не подвергшийся кристаллизации (образец 9).

Несмотря на то что при использовании данных осадителей рН раствора локально увеличивается достаточно быстро, в кислой среде на начальной стадии формирования осадка диспергированный в растворе золь может быть положительно заряженным и адсорбировать анионы NO₃⁻ и CO₃²⁻, которые оказываются включенными в состав осадка и влияют на развитие Al(OH)₃-кристаллитов. В частности, в образцах, осажденных растворами углекислого аммония, как и в [7], не исключена возможность химического связывания NH₄⁺, CO₃²⁻ с Al³⁺ в виде соединений типа двойных солей — Me(AlL), где L—NO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻. Эти соединения трудно гидролизуются вследствие их меньшей растворимости и, блокируя поверхность частиц, препятствуют кристаллизации, сохраняя в образцах (9 и 11) аморфную структуру.

При изменении природы осадителя наблюдаются существенные различия в фазовом составе образцов. Как показали данные рентгенофазового анализа, гидроксиды, полученные с помощью NH₄OH и NaOH, дают дифракционную картину плохо окристаллизованного бемита (псевдобемита). При этом повышение температуры осаждения с 20 до 80 °C приводит к увеличению сорбционного объема на 26% и падению удельной поверхности (аммиачная серия). Очевидно, при высоких температурах происходит растворение мелких частиц псевдобемита и увеличение размера более крупных, т. е. происходит процесс переоконденсации. Выполненные авторами [3] измерения степени дисперсности кристалликов псевдобемита, полученного при 90 °C, подтверждают этот вывод.

Гели, осажденные углекислым аммонием, аморфны и не кристаллизуются ни при повышении температуры их осаждения, ни при прокаливании. Дериватографический анализ показал, что разложение гидроксида алюминия, полученного как путем осаждения раствором аммиака, так и раствором гидроксида натрия, сопровождается эндоэффектом, имеющим минимум при температуре 160 °С. При 380 °С наблюдается экзоэффект, обусловленный кристаллизацией γ - Al_2O_3 . В случае разложения гидроксида алюминия, осажденного углекислым аммонием, происходит смещение эндоэффекта в область более высоких температур (210 °С), кристаллизации γ - Al_2O_3 в этих образцах не происходит вплоть до 500 °С. Причина такого поведения гидроксида, по-видимому, обусловлена невысокой степенью разложения двойных солей алюминия, блокирующих поверхность частиц геля и тем самым повышающих температуру его кристаллизации.

Наблюдаемые при прокаливании изменения структурных параметров образцов (V_s и $S_{уд}$), полученных путем осаждения NH_4OH и NaOH , связаны с образованием γ - Al_2O_3 , в то время как в образцах, осажденных углекислым аммонием, свободных от фазовых превращений, процесс термического старения при прочих равных условиях облегчается разложением присутствующего NH_4NO_3 .

Применение в качестве осадителя гексаметилентетрамина способствует получению гидроксида алюминия байеритной структуры. Известно [3], что байерит кристаллизуется в условиях высоких рН, причем скорость его кристаллизации на два порядка ниже, чем скорости гидролиза основных солей и кристаллизации псевдобемита. Гексаметилентетрамин — основание, работающее как осадитель в условиях повышенных температур. В этих условиях скорость гидролиза исходной соли резко увеличивается и под действием образующейся кислоты гексаметилентетрамин разлагается на аммиак и формальдегид. При этом в системе создаются достаточно высокие пересыщения, вследствие чего скорость образования кристалликов гидроксида алюминия больше скорости их роста. В итоге формируются мелкопористые адсорбенты с невысоким предельно-сорбционным объемом и достаточно развитой удельной поверхностью. Характерно, что при добавлении к аммиаку гексаметилентетрамина именно он несет ответственность за формирование структуры синтезируемого адсорбента (образцы 15, 18, 20), приводя к резкому снижению сорбционной емкости и способствуя появлению байерита. В то же время рентгенограммы показывают, что степень окристаллизованности байерита повышается с увеличением содержания NH_4OH в смеси гексаметилентетрамина с аммиаком. Присутствие аммиака повышает рН раствора и ускоряет процессы гидролиза и кристаллизации, сокращает стадию возникновения зародышей, лимитирующую процесс образования байерита. Чувствительность к температурному воздействию таких образцов байеритной структуры достаточно высока, вследствие чего фазовые превращения протекают легко и быстро [8], а изменения структурных параметров при прокаливании наибольшие: V_s увеличивается в 2,5 раза, а S — в 1,5 раза (образцы 13, 14).

Сравнение структурно-сорбционных характеристик образцов, полученных при температуре осаждения 80 °С, свидетельствует о том, что осадители в зависимости от структур адсорбентов располагаются в следующий ряд: $\text{NH}_4\text{OH} > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$. Одновременно с ростом температуры осаждения гидрогеля усиливается процесс гидролиза соли, вследствие чего образующийся гель неоднороден по составу и легко кристаллизуется. В результате этого удельная поверхность образцов (3, 7) падает. Различной степенью окристаллизованности осадков объясняются и наблюдаемые различия в сорбционных объемах образцов.

Summary

The influence of the precipitant nature (NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, hexamethylenetetramine) on the adsorption-structure parameters of aluminium hydroxide has been studied. It has been shown that the structure of the samples obtained depends on the cation and anion composition of hydrogels.

Литература

1. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, 1978. 384 с.
2. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов, Киев, 1982. 216 с.
3. Вишнякова Г. П., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Локотко Л. Ф. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, вып. 6. С. 1545—1551.
4. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Бараковских Т. В. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, вып. 5. С. 1323—1326.
5. Бэрбулеску Э., Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9, вып. 6. С. 1392—1394.
6. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев, 1972. С. 85—86.
7. Симонова Л. Г., Дзисько В. А., Борисова М. С. и др. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, вып. 2. С. 467—474.
8. Комаров В. С., Дубницкая И. Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск, 1981. С. 25—27.

*Институт общей и неорганической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
28.04.86*

УДК 542.61

*В. В. ЕГОРОВ, Л. В. КОЛЕШКО, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,
С. М. ЛЕЩЕВ*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ДИГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ТРЕХФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ

Несмотря на то что трехфазные экстракционные системы (ТЭС) известны давно (по-видимому, еще с конца прошлого века, когда началось систематическое изучение экстракции хлоридов металлов из солянокислых растворов диэтиловым эфиром), факторы, ответственные за образование третьей фазы, равно как и вопросы практического использования таких систем, изучены недостаточно. В соответствии с классификацией ТЭС, предложенной в [1, 2], их можно разделить на три группы: ТЭС-1, образующиеся при экстракции комплексов металлов и минеральных кислот раствором экстрагента (трибутилфосфат, амины, диантипирилметан) в разбавителе [3—7]; ТЭС-2, образующиеся при извлечении некоторых металлокомплексных кислот простыми эфирами, когда средняя фаза возникает из «легкой» органической фазы вследствие плохой совместимости металлосольвата с эфиром; ТЭС-3, отличающиеся от ТЭС-2 тем, что средняя фаза возникает из «тяжелой» водной фазы и по своему составу близка к ней [1, 2, 8]. Во всех трех случаях третья фаза по своему составу является промежуточной между водной и органической фазами, сравнительно невелика по объему и характеризуется более высокой концентрацией экстрагируемого компонента по сравнению с органической фазой, что обуславливает перспективность использования таких систем для экстракционного концентрирования элементов [7, 9].

В настоящей работе изучены условия образования и некоторые равновесные характеристики трехфазной системы, образующейся при экстракции дигексилфосфорной кислоты из растворов тригексилфосфата в алифатических углеводородах и диэтиловом эфире водными растворами щелочи.

Экспериментальная часть. Для изучения экстракционных равновесий